

Nickel series rechargeable battery and its producing method

Patent number: CN1339844
Publication date: 2002-03-13
Inventor: MASAYA ASAO (JP); FUSAICHIRO HAWAKAMI (JP)
Applicant: CANON KK (JP)
Classification:
- international: H01M10/30; H01M4/32; H01M4/52; H01M4/26
- european:
Application number: CN20010141026 20010618
Priority number(s): JP20000181389 20000616

Also published as:

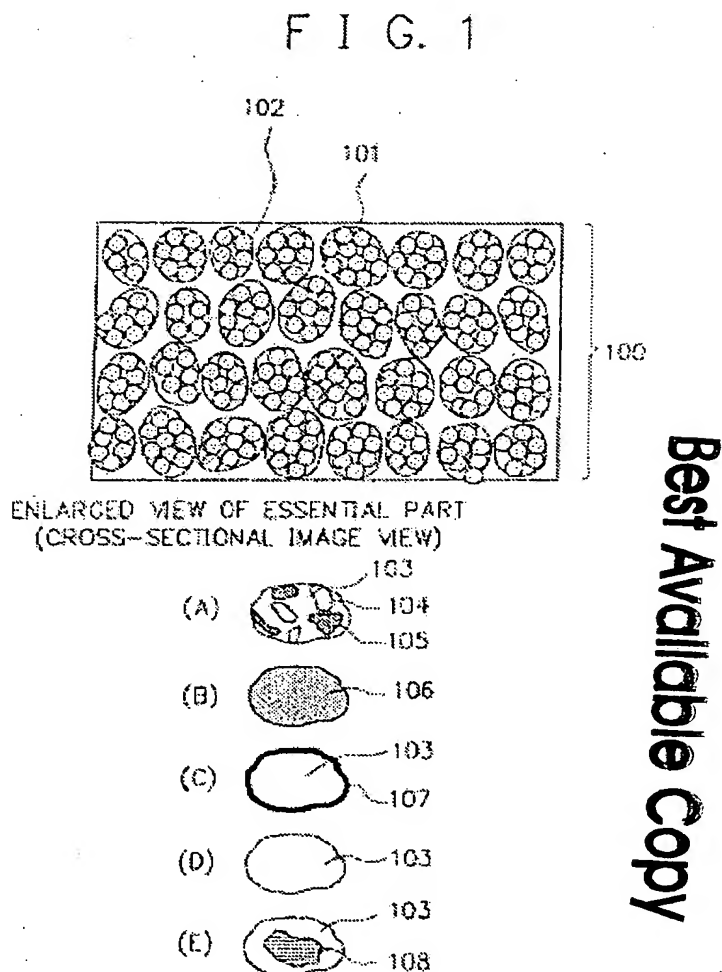
EP1164650 (A2)
US6649304 (B2)
US2002037455 (A1)
JP2001357845 (A)
EP1164650 (A3)

Report a data error here

Abstract not available for CN1339844

Abstract of corresponding document: EP1164650

A nickel-series rechargeable battery whose cathode active material comprising a material containing an amorphous phase-bearing nickel hydroxide particulate which in X-ray diffraction using K alpha -rays of Cu as a radiation source, has a diffraction peak of a (001) face appeared near a diffraction angle $2[\theta] = 19 \text{ DEG}$ having a half-value width of more than 1.2 DEG and has a diffraction peak of a (101) face appeared near a diffraction angle $2[\theta] = 38 \text{ DEG}$ having a half-value width of more than 1.5 DEG . A process for the production of said rechargeable battery.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

31例

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/30

H01M 4/32 H01M 4/52

H01M 4/26

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01141026.4

[43] 公开日 2002 年 3 月 13 日

[11] 公开号 CN 1339844A

[22] 申请日 2001.6.18 [21] 申请号 01141026.4

[30] 优先权

[32] 2000.6.16 [33] JP [31] 181389/2000

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 浅尾昌也

川上综一郎

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王 杰

权利要求书 7 页 说明书 42 页 附图页数 10 页

[54] 发明名称 镍系列可再充电电池及其制备方法

[57] 摘要

涉及镍系可再充电电池,其阴极活性材料包括含有非晶相的氢氧化镍颗粒的材料,其用 Cu 的 $K\alpha$ -射线作为辐射源的 X-射线衍射分析,有在衍射角 $2\theta = 19^\circ$ 附近出现的(001)面衍射峰,其半高宽大于 1.2° ,并且有在衍射角 $2\theta = 38^\circ$ 附近出现的半高宽大于 1.5° 的(101)面衍射峰。还涉及该可再充电电池的生产方法。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 包括至少阴极、阳极、隔板和含有碱性电解质溶液的电解质的可再充电电池，上述阴极包括活性材料和集电体，其特征在于，该阴极的活性材料包括含有非晶相的氢氧化镍颗粒的材料，其用 Cu 的 $K\alpha$ -射线作为辐射源的 X-射线衍射分析中，有在衍射角 $2\theta = 19^\circ$ 附近出现的 (001) 面衍射峰，其半高宽大于 1.2° ，并且有在衍射角 $2\theta = 38^\circ$ 附近出现的半高宽大于 1.5° 的 (101) 面衍射峰。
2. 根据权利要求 1 的可再充电电池，其中所述含有非晶相的氢氧化镍颗粒具有垂直于 (001) 面的晶体尺寸和垂直于 (101) 面的晶体尺寸，根据 X-射线衍射结果计算，每种晶体尺寸都小于 8nm。
3. 根据权利要求 1 的可再充电电池，其中所述含有非晶相的氢氧化镍颗粒包括不确定的形态和不规则的表面的粒子，平均粒径在 0.2 到 $2\mu\text{m}$ 范围内。
4. 根据权利要求 1 的可再充电电池，其中所述含有非晶相的氢氧化镍颗粒分别含有 Zn 或/和 Cd 作为次要成分。
5. 根据权利要求 4 的可再充电电池，其中所述含有非晶相的氢氧化镍颗粒以其氢氧化物计含有的 Zn 或/和 Cd 的数量在 0.2% (重量) 或更少。
6. 根据权利要求 1 的可再充电电池，其中所述活性材料包括所述含有非晶相的氢氧化镍颗粒和导电材料。
7. 根据权利要求 6 的可再充电电池，其中导电材料是金属钴材料、钴化合物、或它们的混合物。
8. 根据权利要求 6 或 7 的可再充电电池，其中活性材料含有所述导电材料的数量相对于活性材料各组分的总重量是从 5 到 20% (重量)。
9. 根据权利要求 7 的可再充电电池，其中作为导电材料的所述金属钴材料和所述钴化合物含有非晶相。
10. 根据权利要求 6 到 9 的可再充电电池，其中所述含有非晶相的氢氧化镍颗粒包含表面部分或全部被上述导电材料覆盖的颗粒，或所述含有非晶相的氢氧化镍颗粒与上述导电材料相结合。
11. 根据权利要求 7 的可再充电电池，其中所述钴化合物包括至少一种选自一氧化钴、氢氧化钴、和氧化钴的钴化合物，其中所述化合物的晶体中含有碱金属

元素。

12. 根据权利要求 11 的可再充电电池，其中所述碱金属元素包括至少选自 K、Na 和 Li 中的一种金属元素。

13. 根据任意权利要求 6 到 8 的可再充电电池，其中所述活性材料除含有非晶相的氢氧化镍颗粒和导电材料之外进一步包括添加剂，该添加剂包括至少一种选自：碱土金属化合物、稀土金属化合物、周期表中 4B, 5B, 6B 和 7B 族过渡金属元素的过渡金属化合物，和周期表中 3A 族金属元素的金属化合物的金属化合物。

14. 根据权利要求 13 的可再充电电池，其中活性材料含有的所述添加剂的数量，相对于活性材料各组分的总量为从 1 到 5%（重量）。

15. 根据权利要求 13 的可再充电电池，其中所述添加剂含有非晶相。

16. 根据任意权利要求 13 到 15 的可再充电电池，其中所述含有非晶相的氢氧化镍颗粒的表面部分或全部被上述添加剂所覆盖，或所述含有非晶相的氢氧化镍颗粒与该添加剂相结合。

17. 根据权利要求 13 的可再充电电池，其中所述碱土金属化合物包括选自钙的氧化物和氢氧化物、镁的氧化物和氢氧化物、锶的氧化物和氢氧化物和钡的氧化物和氢氧化物的至少一种化合物。

18. 根据权利要求 13 的可再充电电池，其中所述稀土金属化合物包括选自钇的氧化物和氢氧化物、铈的氧化物和氢氧化物、铈的氧化物和氢氧化物、铈的氧化物和氢氧化物、铈的氧化物和氢氧化物、铈的氧化物和氢氧化物的至少一种化合物。

19. 根据权利要求 13 的可再充电电池，其中所述过渡金属化合物包括选自钛的氧化物和氢氧化物、钒的氧化物和氢氧化物、铬的氧化物和氢氧化物、锰的氧化物和氢氧化物的至少一种化合物。

20. 根据权利要求 13 的可再充电电池，其中所述 3A 族化合物包括选自铝的氧化物和氢氧化物、镓的氧化物和氢氧化物、铟的氧化物和氢氧化物的至少一种化合物。

21. 根据权利要求 13 的可再充电电池，其中所述添加剂包括选自钇的氧化物和氢氧化物、铈的氧化物和氢氧化物、钙的氧化物和氢氧化物、和铝的氧化物和氢氧化物的至少一种化合物。

第一个实施方案是生产的可再充电电池的方法，该电池含有至少阴极、阳极、隔板和含有碱性电解质溶液的电解质；该阴极含有参与电池反应的活性材料层和集电体，其特征在于，该阴极的活性材料层是用以下物质制备的，(a) 含有非晶相的氢氧化镍颗粒，用 Cu 的 $K\alpha$ -射线作为辐射源的 X-射线衍射测量，它具有在衍射角 $2\theta = 19^\circ$ 附近出现的 (001) 面衍射峰，其半高宽大于 1.2° ，以及在衍射角 $2\theta = 38^\circ$ 附近出现的 (101) 面衍射峰，其半高宽大于 1.5° ；(b) 含有金属钴或/和钴化合物的导电材料；和 (c) 添加剂，它含有至少一种金属化合物，该金属化合物选自：碱土金属化合物、稀土金属化合物、周期表中 4B, 5B, 6B 和 7B 族的过渡金属元素的过渡金属化合物，以及周期表中 3A 族金属元素的金属化合物。该含有非晶相的氢氧化镍颗粒 (a) 可以通过使指定的氢氧化镍粉末经过机械研磨处理制备。机械研磨处理可以优选用研磨设备，如行星球磨机、滚筒球磨机，或振动球磨机进行。另外，该含有非晶相的氢氧化镍颗粒 (a) 可用下述方法制备，其中含有溶解的指定镍化合物的溶液以高于临界胶束浓度的浓度与螯合剂或表面活性剂混合，而且该混合物与碱反应。作为所述镍化合物，可以选用硝酸镍、氯化镍、羧酸镍和烷氧基镍。作为所述螯合剂，可以使用柠檬酸、酒石酸、马来酸或乙酰丙酮。

可再充电电池制备方法的第二个实施方案，其特征在于，在第一个实施方案中，含有非晶相的氢氧化镍颗粒 (a) 包括其表面部分或全部为上述导电材料 (b) 或/和上述添加剂 (c) 覆盖的颗粒；或含有非晶相的氢氧化镍颗粒 (a) 与导电材料 (b) 或/和上述添加剂 (c) 结合形成复合材料。含有非晶相的氢氧化镍颗粒 (a) 表面上部分或全部为上述导电材料 (b) 或/和上述添加剂 (c) 覆盖；或包括含有非晶相的氢氧化镍颗粒 (a) 和导电材料 (b) 或/和上述添加剂 (c) 的复合材料可以通过机械混合以下物质制备：即将 (a) 非晶化之前的指定的氢氧化镍颗粒，(b) 指定的导电材料或/和 (c) 指定的添加剂用研磨设备如行星球磨机、滚筒球磨机或振动球磨机进行混合。

另外，可以通过以下方法制备用导电材料 (b) 覆盖的含有非晶相的氢氧化镍颗粒 (a) 的材料，即将指定的含有非晶相的氢氧化镍颗粒 (粉末) 分散在其中含有溶解的至少一种规定的钴盐的处理溶液中，接着用至少一种选自氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂的化合物进行反应。当此外所得反应产物浸入到其中含有溶解的至少一种选自氢氧化钾、氢氧化钠、和氢氧化锂的化合物的溶液中时，

接着在有氧气存在下进行热处理，这就生成了由高导电覆盖层覆盖的含有非晶相的氢氧化镍颗粒(a)。上述处理溶液中含有的钴盐可以包括硫酸钴、硝酸钴和氯化钴。对于处理溶液，可能还另外含有至少一种金属化合物，该金属化合物选自碱土金属化合物、稀土金属化合物、周期表中4B、5B、6B和7B族的过渡金属元素的过渡金属化合物，和周期表中3A族金属元素的金属化合物。

另外，当指定的含有非晶相的氢氧化镍颗粒(a)与一种在低于氢氧化镍分解温度的温度下可以分解的钴盐混合，加热该混合物直到钴盐分解的温度，这时可能形成被导电材料覆盖的含有非晶相的氢氧化镍颗粒。作为钴盐优选硝酸钴。当将在这种情况下得到的反应产物浸入到其中含有溶解的至少一种选自氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂化合物的溶液中，接着在氧气存在条件下进行热处理时，这就生成了由高导电覆盖层覆盖的含有非晶相的氢氧化镍颗粒(a)。

所述可再充电电池制备方法的第三个实施方案，其特征在于，在第一个实施方案中，除了含有非晶相的氢氧化镍颗粒(a)，导电材料(b)或/和添加剂(c)以外，另外还使用结晶氢氧化镍颗粒(d)，其用Cu的 $K\alpha$ -射线作为辐射源的X-射线衍射时具有在衍射角 $2\theta = 19^\circ$ 附近出现的(001)面衍射峰，其半高宽小于 0.8° ，以及在衍射角 $2\theta = 38^\circ$ 附近出现的(101)面衍射峰，其半高宽小于 1.1° 。该结晶氢氧化镍(d)优选含有基本上是球形的颗粒，平均粒径优选的是含有非晶相的氢氧化镍颗粒(a)的5倍或更多倍。

结晶氢氧化镍颗粒(d)优选含有基本上是球形的颗粒，其表面上部分或全部为上述导电材料(b)或/和上述添加剂所覆盖。优选的结晶氢氧化镍颗粒(d)的添加数量，相对于阴极活性材料层各组分的总重量，控制在10到70%(重量)。

结晶氢氧化镍颗粒(d)优选以固溶形式含有选自Zn, Mg, Ba中的至少一种元素。

本发明的阴极例如，可用以下方法这样形成。指定的含有非晶相的氢氧化镍颗粒(a)，或上述的含有非晶相的氢氧化镍颗粒(a)和指定的结晶氢氧化镍颗粒(d)，指定的导电材料(b)，和指定的添加剂(c)混合得到混合物；该混合物与其中溶解有粘合剂的溶液混合，得到一种糊膏；将这种糊膏涂覆到由镍材料或镀镍金属材料形成的多孔金属体上，或施加在由金属纤维形成的无纺部件上，作为集电体；这样的多孔金属体或无纺部件作为集电体，用所述糊膏浸渍。或者，阴极可以通过将该糊膏涂覆到冲压金属部件的表面上而制备，分别含有镍

材料或镀镍金属材料的板网金属(expanded metal)部件或金属箔作为集电体并形成层作为阴极活性层。在后一种情况下,如果需要,糊膏中可以加入片絮形、球形、丝状、针形或尖形导电辅助材料,它含有选自镍粉、铜粉和碳粉中的至少一种粉末材料。糊膏的粘合剂可以包括甲基纤维素,羧甲基纤维素,和聚乙烯醇。

作为本发明可再充电电池中使用的碱性电解质溶液,优选的使用其中含有溶解的氢氧化钾的水溶液,其浓度范围在 8 到 12mol/l。作为碱性电解质的氢氧化钾水溶液可以含有氢氧化锂或/和氢氧化钠。

在本发明的可再充电电池的生产方法中,在可再充电电池用上述的阴极、阳极、隔板、和上述碱性电解质溶液制成之后,该可再充电电池要进行过充电,以使可再充电电池被充以相当于阴极容量 200% 或以上的电量,之后,对这样过充电的可再充电电池进行放电直到可再充电电池的电压达到指定的电池电压。操作处理至少一次或更多次。通过实现这种操作,可再充电电池被深度充电和放电,同时防止了 γ -羟基氧化镍的产生,此处氢氧化镍作为阴极活性材料被有效活化,以显示出在此后充放电循环中改进了活性材料利用率。

根据本发明,通过使用特殊的由含有非晶相的氢氧化镍颗粒(或特殊的非晶相氢氧化镍颗粒)形成的阴极,可以得到可再充电电池(具体地,一种镍-金属氢化物可再充电电池),它具有改进的具有高填充密度的活性材料和高活性材料利用率的阴极;它在抗过充电能力和延长的充放电循环寿命方面优越。本发明还可用于其它的镍系列可再充电电池,如镍-锌可再充电电池,镍-镉可再充电电池,等等。

附图说明

图 1 是说明本发明的可再充电电池使用的阴极的一个实施例的结构横截面示意图。

图 2 是说明本发明的可再充电电池使用的阴极的另一个实施例的结构横截面示意图。

图 3 一起显示了在下面要叙述的实施例 1 中得到的含有非晶相的氢氧化镍颗粒(粉末)的 X-射线衍射图,和在下面要叙述的实施例 2 中得到的含有非晶相的氢氧化镍颗粒(粉末)的 X-射线衍射图,和在下面要叙述的比较例 1 中得到的进行处理(非晶化)之前的氢氧化镍粉末的 X-射线衍射图。

图 4 是说明根据本发明的单层结构型扁平可再充电电池的实施例的横截面

极结构体切割到指定的尺寸。将包括镍箔壳(tub)的导线用点焊的方法连接到该产物上。这样就得到了阴极 501。

2. 阳极 502 的制备:

99% (重量) 的 MmNi_5 系列储氢合金粉末和 1% (重量) 镍粉混合得到混合物。该混合物与含有 0.5% (重量) 作为粘合剂的甲基纤维素水溶液混合得到糊膏状产物。将该糊膏状产物施加在厚度为 $100\mu\text{m}$ 的镀镍冲压金属板 (作为阳极集电体) 上, 随后在 80°C 干燥 1 小时。该产物经过用辊压机加压成型, 得到厚度为 0.35mm 的电极结构体。将这个电极结构体切到指定的尺寸。将包括镍箔壳的导线用点焊的方法连接到该产物上。这样就得到了阳极 502。

3. 电解质溶液的准备:

提供含有 0.8mol/l 氢氧化锂和 10mol/l 氢氧化钾的水溶液作为电解质溶液。

4. 隔板 503 准备:

提供经过亲水处理含有大量微孔的聚丙烯无纺布物部件作为隔板 503。

通过在下一阶段引进电解质溶液, 电解质溶液保持在隔板的微孔中, 此处其中含有电解质溶液的隔板起离子导体的作用。

5. 具有图 5 所示构型的可再充电电池的生产:

(i) 隔板 503 被夹在阴极 501 和阳极 502 之间, 并使隔板在每一端都部分伸出, 然后围绕给定的轴螺旋绕制以便形成隔板/阴极/隔板/阳极/隔板的结构。将该结构插入包钛不锈钢制成的阳极帽 505 中。

(ii) 将阳极导线点焊到阳极帽的底部。然后, 用形成颈部的设备使阳极帽的上部形成颈部。用超声电焊机将阴极导线焊到备有由聚丙烯制成的密封垫 513 的阴极帽 504 上。

(iii) 将电解质溶液引入在上述 (ii) 中得到的所得物中, 随后, 在其上面装上阴极帽 504, 用敛缝设备将该阴极帽与阳极帽 505 敛缝。

这样, 就得到了螺旋-绕制圆筒型可再充电电池。

这样制备的可再充电电池是阴极容量-控制型, 在此, 制备的阳极容量大于阴极容量。

实施例 2

除了实施例 1 中的步骤 1-(2) 和步骤 1-(3) 按下述进行以外, 重复实